

XP-002158768

AN - 2000-614736 [59]

AP - JP19990022449 19990129

CPY - AKIT

- DOWA

DC - D15 E32 M25

DR - 1667-U

FS - CPI

IC - C02F1/58 ; C22B3/44 ; C22B7/00 ; C22B30/04

MC - D04-A01P D04-B07 E11-Q02 E31-L E35-U M25-G03

M3 - [01]

- [02] B133 B720 B825 B831 C710 C730 M411 M417 M750 M904 M905 N163 Q231 Q469; R17717-K R17717-X

- [03] A426 A940 A960 C710 C730 M411 M417 M781 M904 M905 N163 Q231 Q469 Q508; R06031-K R06031-R

- [04] A426 A940 A960 C710 C730 M411 M417 M781 M904 M905 N163 Q231 Q469 Q508; R07107-K R07107-R

PA - (AKIT) AKITA SEIREN KK

- (DOWA) DOWA MINING CO LTD

PN - JP2000219920 A 20000808 DW200059 C22B3/44 006pp

PR - JP19990022449 19990129

XA - C2000-184410

XIC - C02F-001/58 ; C22B-003/44 ; C22B-007/00 ; C22B-030/04

AB - JP2000219920 NOVELTY - Iron (II) solution and/or iron (III) solution is added to an arsenic solution and is reacted at 120 deg. C, to obtain an arsenide with Fe and a nonferrous metal with crystalline structure. The recovered arsenide is subjected to a process which releases a solid-liquid state material containing Cu followed by subsection of a subsequent process which dissolves nonferrous metal and the copper.

- USE - In removal of arsenic from solution.

- ADVANTAGE - Removes arsenic stably, due to subsection of two state process.

- DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows a flow chart indicating removal and fixing method for arsenic for arsenic containing solution.

- (Dwg.1/3)

CN - R17717-K R17717-X R06031-K R06031-R R07107-K R07107-R

IW - REMOVE FIX ARSENIC ARSENIC CONTENT SOLUTION ADD SPECIFIC IRON SOLUTION FOLLOW SUBJECT TWO SPECIFIC PROCESS ISOLATE DISSOLVE NON FERROUS MATERIAL

IKW - REMOVE FIX ARSENIC ARSENIC CONTENT SOLUTION ADD SPECIFIC IRON SOLUTION FOLLOW SUBJECT TWO SPECIFIC PROCESS ISOLATE DISSOLVE NON FERROUS MATERIAL

NC - 001

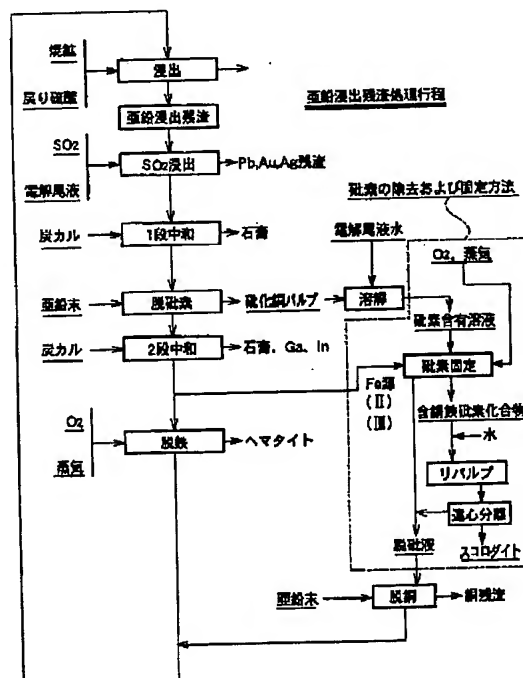
OPD - 1999-01-29

ORD - 2000-08-08

PAW - (AKIT) AKITA SEIREN KK

- (DOWA) DOWA MINING CO LTD

TI - Removal and fixing of arsenic from arsenic content solution, involves adding specific iron solutions followed by subsection of two specific processes for isolating and then dissolving non ferrous materials



【特許請求の範囲】

【請求項1】 銅及び／又は亜鉛を含む非鉄金属成分と砒素とを含有する砒素含有溶液からの砒素の除去および固定方法において、

前記砒素含有溶液に鉄(ⅠⅠ)溶液及び／又は鉄(ⅠⅠⅠ)溶液を加えて120℃以上で反応させ、鉄・砒素化合物として安定な結晶性を持つスコロダイトを生成させ、前記砒素含有溶液から固液分離して銅を含む非鉄金属成分を含有するスコロダイトを回収する第1工程と、第1工程で得られた銅を含む非鉄金属成分を含有するスコロダイトに水を加えてリバルブし、スコロダイトに含有される銅を含む非鉄金属成分を液中に溶かし出してスコロダイトから分離する第2工程とを有することを特徴とする砒素含有溶液からの砒素の除去および固定方法。

【請求項2】 請求項1に記載の砒素含有溶液からの砒素の除去および固定方法において、

前記第1工程に加える鉄(ⅠⅠ)溶液及び／又は鉄(ⅠⅠⅠ)溶液は、該溶液を前記砒素含有溶液に加えた後の溶液におけるFe/Asモル比が1.5～2.0となるように加えることを特徴とする砒素含有溶液からの砒素の除去および固定方法。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の砒素含有溶液からの砒素の除去および固定方法において、

前記第1工程において砒素含有溶液に鉄(ⅠⅠ)溶液及び／又は鉄(ⅠⅠⅠ)溶液を加えて反応させる場合の反応条件は、反応温度が150～175℃、酸素分圧が0.5kg/cm²以上、反応時間が30分以上であることを特徴とする砒素含有溶液からの砒素の除去および固定方法。

【請求項4】 請求項1ないし3のいずれかに記載の砒素含有溶液からの砒素の除去および固定方法において、前記第2工程のスコロダイトのリバルブ操作は、リバルブ後のバルブ濃度が200g/L以下になるようにし、リバルブ時間を30分以上とすることを特徴とする請求項1、2記載の砒素含有溶液からの砒素の除去および固定方法。

【請求項5】 請求項1ないし4のいずれかに記載の砒素含有溶液からの砒素の除去および固定方法において、前記砒素含有溶液が湿式亜鉛製錬の亜鉛浸出残渣のSO₂還元浸出液を炭酸カルシウムにより中和し、石膏を除いた中和液に亜鉛末を加え、砒化銅バルブを生成した後、該砒化銅バルブを希薄な硫酸溶液で溶解した溶液であることを特徴とする砒素含有溶液からの砒素の除去および固定方法。

【請求項6】 請求項1ないし5のいずれかに記載の砒素含有溶液からの砒素の除去および固定方法において、前記第1工程のFe/Asモル比調整用の鉄源が湿式亜鉛製錬の亜鉛浸出残渣のSO₂還元浸出液を炭酸カルシウムにより中和し、石膏を除いた中和液に亜鉛末を加え、砒化銅バルブを除いた溶液を再度炭酸カルシウムに

より中和して再度石膏を除いた硫酸鉄溶液であることを特徴とする砒素含有溶液からの砒素の除去および固定方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、亜鉛、銅等のベースメタルと砒素とを含有する溶液、特に湿式亜鉛製錬の亜鉛浸出残渣処理工程で得られる砒素含有溶液からの砒素の除去および固定法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、亜鉛、銅等のベースメタルと砒素とを含有する溶液から、砒素を除去および固定する方法の一つとして、図4に示されるように、前記砒素含有溶液に亜鉛末または硫化水素等を添加し、液中の銅等を銅残渣として分離回収した後、鉄(ⅠⅠⅠ)塩を加え、炭カルまたは消石灰で鉄砒素化合物として沈澱除去する方法(A法)が知られている。

【0003】また、A. J. MonhemiusとP. M. Swashが、1996年に開催された"Second International Symposium on Iron Control"の中で、図5に示されるように、砒素含有溶液をあらかじめ銅等を分離することなくオートクレーブ内に投入し、鉄塩存在下で150～200℃まで昇温して結晶性の鉄砒素化合物(Type 2またはスコロダイト)を沈澱させ、亜鉛、銅等と分離する方法(B法)を発表している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記A法では、得られた鉄砒素化合物が安定でなくさらに他の固定処理が必要であるとともに発生する澱物量も膨大となり、その処理に多大な費用が生じるだけでなく、あらかじめ回収された銅残渣中に砒素が多量に混入し、銅製錬工程に悪影響を与える問題があった。

【0005】また、上記B法については、銅等が含有されたままオートクレーブ内で処理するため、得られた結晶性の鉄砒素化合物であるType 2、またはスコロダイト中に銅が多量に混入し、有価金属のロスを招く結果となる問題があった。

【0006】本発明は、上述の背景のもとでなされたものであり、銅等の有価金属をロスすることなく、砒素を結晶性の安定なスコロダイトとして除去・固定する方法を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】上述の課題を解決する手段として第1の発明は、銅及び／又は亜鉛を含む非鉄金属成分と砒素とを含有する砒素含有溶液からの砒素の除去および固定方法において、前記砒素含有溶液に鉄(ⅠⅠ)溶液及び／又は鉄(ⅠⅠⅠ)溶液を加えて120℃以上で反応させ、鉄・砒素化合物として安定な結晶性を持つスコロダイトを生成させ、前記砒素含有溶液から固

液分離して銅を含む非鉄金属成分を含有するスコロダイトを回収する第1工程と、第1工程で得られた銅を含む非鉄金属成分を含有するスコロダイトに水を加えてリバルブし、スコロダイトに含有する銅を含む非鉄金属成分を液中に溶かし出してスコロダイトから分離する第2工程とを有することを特徴とする砒素含有溶液からの砒素の除去および固定方法である。

【0008】第2の発明は、第1の発明にかかる砒素含有溶液からの砒素の除去および固定方法において、前記第1工程に加える鉄(II)溶液及び／又は鉄(III)溶液は、該溶液を前記砒素含有溶液に加えた後の溶液におけるFe/Asモル比が1.5～2.0となるように加えることを特徴とする砒素含有溶液からの砒素の除去および固定方法である。

【0009】第3の発明は、第1ないし第3の発明にかかる砒素含有溶液からの砒素の除去および固定方法において、前記第1工程において砒素含有溶液に鉄(II)溶液及び／又は鉄(III)溶液を加えて反応させる場合の反応条件は、反応温度が150～175℃、酸素分圧が0.5kg/cm²、以上、反応時間が30分以上であることを特徴とする砒素含有溶液からの砒素の除去および固定方法である。

【0010】第4の発明は、第1ないし第3のいずれかの発明にかかる砒素含有溶液からの砒素の除去および固定方法において、前記第2工程のスコロダイトのリバルブ操作は、リバルブ後のパルブ濃度が200g/L以下になるようにし、リバルブ時間を30分以上とすることを特徴とする請求項1、2記載の砒素含有溶液からの砒素の除去および固定方法である。

【0011】第5の発明は、第1ないし第4のいずれかの発明にかかる砒素含有溶液からの砒素の除去および固定方法において、前記砒素含有溶液が湿式亜鉛製錬の亜鉛浸出残渣のSO₂還元浸出液を炭酸カルシウムにより中和し、石膏を除いた中和液に亜鉛末を加え、砒化銅パルブを生成した後、該砒化銅パルブを希薄な硫酸溶液で溶解した溶液であることを特徴とする砒素含有溶液からの砒素の除去および固定方法である。

【0012】第6の発明は、第1ないし第5のいずれかの発明にかかる砒素含有溶液からの砒素の除去および固定方法において、前記第1工程のFe/Asモル比調整用の鉄源が湿式亜鉛製錬の亜鉛浸出残渣のSO₂還元浸出液を炭酸カルシウムにより中和し、石膏を除いた中和液に亜鉛末を加え、砒化銅パルブを除いた溶液を再度、炭酸カルシウムにより中和して石膏を除いた硫酸鉄溶液であることを特徴とする砒素含有溶液からの砒素の除去および固定方法である。

【0013】

【発明の実施の形態】図1は本発明の一実施の形態にかかる砒素含有溶液からの砒素の除去および固定方法の概略構成を示すフロー図、図2は図1のフロー図から本発

明の要部のみを抜き出して示した図である。以下、図1及び図2を参照にしながら本発明の一実施の形態にかかる砒素含有溶液からの砒素の除去および固定方法を説明する。なお、この実施の形態は、砒素含有溶液として、湿式亜鉛製錬における亜鉛浸出残渣処理工程で得られる砒化銅パルブに亜鉛電解工程からの電解尾液と水とを加えて得られる溶液を用いる例である。

【0014】この実施の形態の方法は、(1)砒素含有溶液を得る工程、(2)砒素含有溶液に鉄(II)溶液及び／又は鉄(III)溶液を反応させて銅を含有するスコロダイトを析出させる工程(第1工程)、(3)銅を含有するスコロダイトをリバルブし、スコロダイトから銅等分離する工程(第2工程)とを有する。なお、ここで、スコロダイト(scrodite)とは、一般式、FeAsO₄・2H₂Oで表される斜方晶系鉱物の一種であり、一般的には、砒素鉱の少量成分として存在するものである。

【0015】(1)砒素含有溶液を得る工程

砒素含有溶液は、図1に示される湿式亜鉛製錬における亜鉛浸出残渣処理工程で得られる砒化銅パルブに電解尾液と水とを加えて得られる。すなわち、図1に示されるように、湿式亜鉛製錬における亜鉛浸出残渣処理は、焼鉱に戻り硫酸を加えて亜鉛浸出を行った後の亜鉛浸出残渣に、まず、SO₂と電解尾液とを加えてSO₂浸出を行う。このSO₂浸出処理によって、亜鉛浸出残渣から、Pb、Au、Ag等が残渣として取り除かれる。

【0016】次に、SO₂浸出によってPb、Au、Ag等が取り除かれた液に、炭酸カルシウム(CaCO₃)を加えて第一段中和を行う。これにより、石膏が析出して遊離の硫酸が取り除かれる。

【0017】次に1段中和がなされた液に亜鉛粉末を加えて脱砒素処理を行う。この脱砒素処理の際に、砒化銅パルブが析出される。本発明は、この砒化銅パルブに含まれる砒素を後述する第1及び第2工程によって除去・固定するものである。なお、脱砒素処理が施された後の液には炭酸カルシウムが加えられて2段中和がなされ、石膏、Ga、In等が取り除かれた後、O₂及び蒸気が加えられて脱鉄処理がなされてヘマタイトとして取り除かれ、残りの液は、最初の浸出液に戻されて同様の処理がなされる。

【0018】(2)第1工程

この工程は、砒素含有溶液に鉄(II)溶液及び／又は鉄(III)溶液を反応させて銅を含有するスコロダイトを得る工程である。ここで用いる砒素含有溶液は、上述の亜鉛浸出残渣処理工程における脱砒素工程によって得られた砒化銅パルブに、希薄な硫酸溶液を加えて、パルブ濃度が100g/L程度(50g/L～200g/Lであれば良好)になるように調製した後、酸素を加えながら該パルブを溶解した硫酸酸性の溶液である。なお、パルブ濃度は低い方が反応性が良いが、オートクレ

ープへの充填効率が低下するので50g/Lを下まわると経済的にはマイナスとなる。逆に200g/Lを超えるとType 2ができる可能性が高くなる。また、この場合の稀薄な硫酸溶液は電解尾液に水を加えて得たものを用いる。この砒素含有溶液の主な成分は、銅が40~80g/L、亜鉛が5~25g/L、砒素が5~25g/L、鉄が1~2g/L、硫酸が2~3g/Lである。

【0019】上記砒素含有溶液に反応させる鉄(II)溶液及び又は鉄(III)溶液としては、上記亜鉛浸出残渣処理工程における2段中和によって石膏Ga、In等を取り除かれた後の液の一部が用いられる。鉄溶液は、該溶液を砒素含有溶液に加えた後の溶液におけるFe/Asモル比が1.5~2.0となるように加えるのが望ましい。Fe/Asモル比が1.5より低くても、2.0より高くても、生成する鉄砒素化合物の結晶性が著しく低下し、砒素が溶出しやすくなる。次いで、こうして得られた溶液をオートクレーブ内に封入し、所定温度まで昇温する。

【0020】昇温後、この温度を維持しながら酸素分圧 $PO_2 = 0.5 \text{ kg/cm}^2$ 以上、好ましくは2~3 kg/cm^2 となるように調整して1時間以上反応させる。反応温度は安定な鉄砒素化合物であるスコロダイトが生成する150°C~175°Cが好ましいが、更に好ましくは160~170°Cである。150°Cより低いと結晶性の鉄砒素化合物が生成せず、アモルファス状となり安定性が悪く、砒素が溶出しやすい。逆に175°Cを超えると結晶性のType 2という鉄砒素化合物、すなわち、化学式では、一般に、 $Fe_3(AsO_4)(OH)_x(SO_4)_y$ ($x+y=27$)で表される化合物が生成し、混入した銅等の有価金属を第2工程の水洗浄工程(リバルブ工程)で分離回収できなくなる。なお、酸素についてはあらかじめ鉄が3価であり、かつ溶液中に存在する砒素が5価の場合には、特に必要としない。

【0021】反応終了後、オートクレーブから反応生成物を抜き出し、シクナー等で固液分離する。溶液中の砒素は大部分除去されて数百mg/L程度まで落ちるが、銅、亜鉛等のベースメタルはほとんど落ちずに溶液中に残る。一方、凝物(析出物)の結晶性鉄砒素化合物のスコロダイトには銅や亜鉛等が硫酸塩の形で混入している。銅を例にとるとこの分の回収を行わないと全体の約10%のロスとなる。またこのままの状態では、砒素の溶出はないが、有価金属である銅が析出物中に混入してしまう。そこで、次の第2工程によって、銅等とスコロダイトとを分離して銅等を回収する。

【0022】(3) 第2工程

この工程は、銅を含有するスコロダイトをリバルブし、スコロダイトから銅等を分離して回収可能にする工程である。リバルブ条件はバルブ濃度で好ましくは200g/L以下、さらに好ましくは100g/Lとなるように水を加え、温度40°C以上、さらに好ましくは90°C以

上で通常攪拌、より好ましくはタービン羽根等で剪断力を与えながらの攪拌を行う。攪拌後、遠心分離器等の固液分離機に挿入し、銅等を溶解した脱砒素溶液と、洗浄されたスコロダイトの沈澱とに分離する。こうして得られたスコロダイトの沈澱物は、極めて安定したものであり、仮に野外に長期間放置したとしてもAsが溶出したようなことはない。また、得られた脱砒素溶液には、亜鉛粉末が加えられて脱銅処理が施され、銅が回収された後、上述の亜鉛浸出残渣処理工程における脱鉄処理後の液とともに浸出液に加えられ、同様の処理が繰り返される。

【0023】以下、上述の実施の形態の具体例として実施例を掲げる。

(実施例1) 湿式亜鉛製錬の亜鉛浸出残渣処理工程の砒化銅バルブに電解尾液と水を加え、さらに酸素を加えて溶解することにより硫酸酸性の砒素含有溶液を得た。この砒素含有溶液の主な成分は銅60g/L、亜鉛が15g/L、砒素が15g/L、鉄が1g/L、硫酸が3g/Lであった。

【0024】この砒素含有溶液6LにFe/As(モル比)で1.8となるように、Feが40g/Lの鉄含有溶液を3L加え、オートクレーブ内に封入し、165°Cまで昇温した。昇温後、この温度を維持しながら酸素分圧 $PO_2 = 3 \text{ kg/cm}^2$ となるように調整して2時間反応させた。

【0025】反応終了後、オートクレーブから反応生成物を抜き出し、圧力濾過器で固液分離した。凝物のスコロダイトにバルブ濃度で100g/Lとなるように水を加え、温度60°Cに液温を保ち、30分間攪拌した。攪拌後、圧力濾過器にて固液分離した。濾液はオートクレーブの濾液と混合して銅、砒素濃度を測定し、砒素の固定率、銅の回収率を算出した。結果を図3に表にして示した。さらに、この混合した濾液に亜鉛末を $Eh=0 \text{ mV}$ となるまで加え、濾液から銅を沈澱させ回収した。

【0026】(比較例1) 従来法(A法)のフローに従い操作した。すなわち前記砒素含有溶液6Lを液温70°Cに保ち、亜鉛末を $Eh=0 \text{ mV}$ となるまで加え、銅を沈澱させ回収した。この銅中の砒素を測定した結果を図3の表に示す。更にこの濾液に40g/Lの硫酸鉄(III)を3L加え、消石灰でpHを4.0まで上げて濾過した。濾液の砒素濃度を測定し、砒素の固定率、銅の回収率を算出した。結果を図3の表に実施例1と併せて示した。

【0027】(比較例2) 従来法(B法)のフローに従い操作した。前記砒素含有溶液6LにFe/As(モル比)で1.8となるようにFeが40g/Lの鉄含有溶液を3L加え、オートクレーブ内に封入し、200°Cまで昇温した。昇温後、この温度を維持しながら酸素分圧 $PO_2 = 3 \text{ kg/cm}^2$ となるように調整して2時間反応させた。反応終了後、オートクレーブから反応生成物

を抜き出し、加圧濾過器で固液分離した。濾物の Type 2 にパルプ濃度で 100 g/L となるように水を加え、温度 60℃ に液温を保ち、30 分間攪拌した。攪拌後、加圧濾過器にて固液分離した。濃液はオートクレープの濾液と混合して銅、砒素濃度を測定し、砒素の固定率、銅の回収率を算出した。結果を図 3 の表に実施例 1、比較例 1 と併せて示した。

【0028】また上記 B 法で得られた鉄砒素化合物の溶出試験を行い、安定性を確認した結果および濾物量の比（本発明法のスコロダイトの濾物容量を 1 とした場合）も図 3 の表に併せて示した。

【0029】本発明の方法と A 法と比較すると、有価金属回収率ではほぼ同等であるが、A 法は砒素固定率が 80% と低い上、固定された鉄砒素化合物の安定性がかなり落ちる。逆に B 法は、砒素固定率や固定された鉄砒素化合物の安定性については本発明の方法と同等であるが、Cu 等の有価金属が鉄砒素化合物に入り込んでしまい、回収率が低い。また、砒素が回収された銅に混入してしまうという欠点もある。

【0030】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明は、砒素含

有溶液に鉄(II)溶液及び/又は鉄(III)溶液を加えて反応させてスコロダイトを生成させ、固液分離して銅を含む非鉄金属成分を含有するスコロダイトを回収する第 1 工程と、第 1 工程で得られた銅を含む非鉄金属成分を含有するスコロダイトに水を加えてリバルブし、スコロダイトに含有する銅を含む非鉄金属成分を液中に溶かし出してスコロダイトから分離する第 2 工程とを有することを特徴とする。これにより、銅等の有価金属をロスすることなく、砒素を結晶性の安定なスコロダイトとして除去・固定することを可能にしている。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の一実施の形態にかかる砒素含有溶液からの砒素の除去および固定方法の概略構成を示すフロー図である。

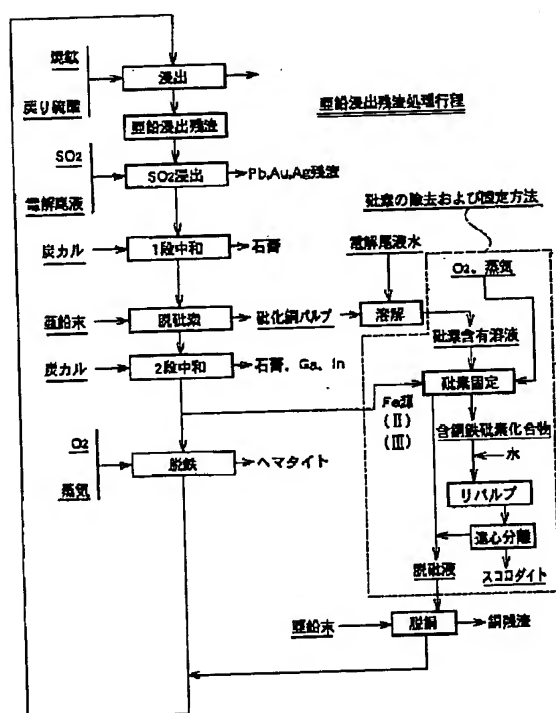
【図 2】図 1 のフロー図から本発明の要部のみを抜き出して示した図である。

【図 3】実施例及び比較例の方法による有価金属の回収率、砒素固定率、鉄砒素化合物の安定性及び残渣容量比の測定値を示す表である。

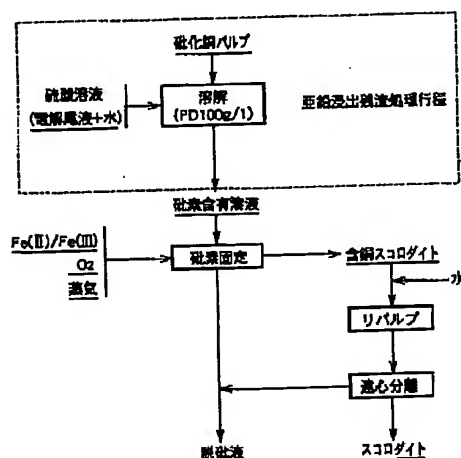
【図 4】従来の方法（A 法）のフロー図である。

【図 5】従来の方法（B 法）のフロー図である。

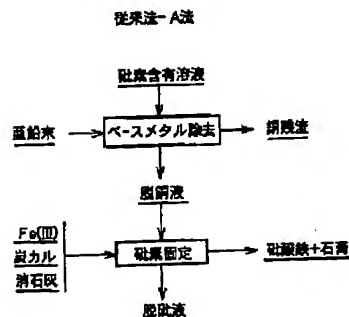
【図 1】



【図 2】



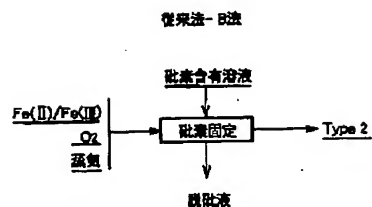
【図 4】



【図3】

項目	内容	実施例 1	従来法(A法)	従来法(B法)
希土金属 回収率	銅(トータル)	98%	98%	89%
	鉄硫酸化合物へ	1%	0%	10%
	沈澱率のロス	1%	1%	1%
硫酸固定 (鉄硫酸 化合物 として)	硫酸固定率	95%	80%	95%
	濾液へ	5%	10%	5%
	回収率へ	0%	10%	0%
鉄硫酸 化合物の 安定性	溶出試験値(Amg/L)	0.01以下	0.10	0.01以下
硫酸容量	硫酸容量比(A,B法/本法)	1	4.5	1

【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 倉持 周志
東京都千代田区丸の内一丁目8番2号 秋
田製錬株式会社内
(72)発明者 田口 良一
東京都千代田区丸の内一丁目8番2号 秋
田製錬株式会社内

Fターム(参考) 4D038 AA08 AB70 BB01 BB10 BB13
BB18
4K001 AA03 AA09 AA30 BA16 BA19
BA21 DB22 DB23 DB24 JA06
JA10